

2013 年度 修士論文要旨

振動分光法、X 線回折法および量子化学計算を用いた ポリグリコール酸の分子間相互作用と熱挙動に関する研究

関西学院大学大学院理工学研究科

化学専攻 尾崎研究室 宮田 真衣

ポリグリコール酸(PGA)は生分解性高分子の 1 つで、脂肪族ポリエステル中で最も高い融点 (220°C) を持つこと、既存ポリマー中で最高レベルの酸素ガスバリア性と高機械特性、高耐熱性も有することが明らかになっており、高機能型の生分解性高分子として注目を浴びている。Chatani らは、PGA の結晶構造中の隣接するエステル基の距離が、類似高分子における距離に比べて短いことから、二本の高分子鎖のエステル基間に引力相互作用が働いていることを提案している。この鎖間相互作用が、高い融点を与え、結晶格子の安定化に寄与している可能性が示唆されている。しかし、相互作用がどの原子間で働いているのかという本質については解明されていない。本研究では、振動分光法(赤外吸収・ラマン散乱およびテラヘルツ分光法)、X 線回折法並びに量子化学計算(振動スペクトル計算、Natural Bond Orbital 解析)を用いて PGA の分子間相互作用を明らかにすることを目的とした。以下の 4 つのことから、PGA の結晶構造中には CH・・O(エーテル)間に弱い水素結合が存在することが示唆された。1) CH と O(エーテル)の距離、2.53 Å が van der Waals 半径の和より小さい。2) 温度上昇に伴い赤外スペクトルの CH₂ と COC の伸縮バンドが低波数シフトする。3) X 線回折において、温度上昇に伴う $d_{(110)}$ の変化量は $d_{(020)}$ に比べ小さい。4) Natural Bond Orbital 解析において $n(O)_{\text{ether}} \rightarrow \sigma^*(H_{10}-C_{20})$ の安定化エネルギーは 1 kcal/mol である。申請者はまたテラヘルツ・低波数ラマン散乱分光法を用いた PGA の分子間相互作用に関する研究も行い、75 cm⁻¹(テラヘルツ)、125 cm⁻¹(ラマン)のバンドは、温度上昇に伴い低波数シフトを示し、ともに分子鎖に対して垂直方向に分極した振動モードであることを見出した。量子力学計算スペクトルにおいて 75 cm⁻¹(テラヘルツ)、125 cm⁻¹(ラマン)のバンドは、分子

間相互作用を考慮したモデルでのみ、再現することができた。温度変化赤外スペクトルおよび X 線回析測定で得られた結果は、NBO 計算から示唆された O(ether)原子と H 原子間の相互作用の存在を支持する結果となった。以上の結果から、PGA の結晶構造内には、 $\text{CH}\cdots\text{O(ether)}$ の弱い水素結合が存在することが明らかになった。